

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012012

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/38
C22C 19/00
H01M 4/26
H01M 4/62
H01M 10/30

(21)Application number : 10-180807

(22)Date of filing : 26.06.1998

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

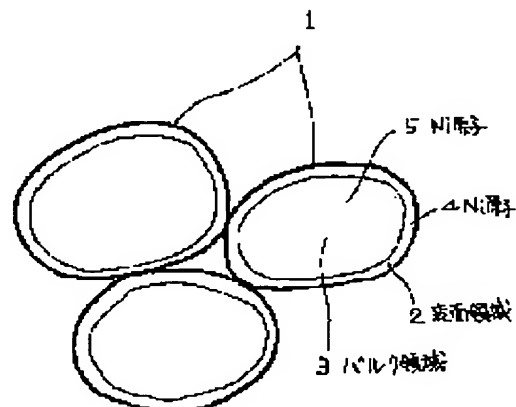
(72)Inventor : IMOTO TERUHIKO
HIROTA YOHEI
HIGASHIYAMA NOBUYUKI
KATOU KIKUKO
KIMOTO MAMORU
FUJITANI SHIN
NISHIO KOJI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURE, HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE FOR THE ALKALINE STORAGE BATTERY, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To activate a hydrogen storage alloy used in an hydrogen storage alloy electrode for an alkaline storage battery, and enhance high rate discharge characteristics of an electrode using this alloy.

SOLUTION: A hydrogen storage alloy 1 has CaCu5 type crystal structure, is represented by the composition formula $MmNi_xCo_yMn_zM1-z$ [where M is at least one element from among Al, Cu, x: $3.0 \leq x \leq 5.2$, y: $0 \leq y \leq 1.2$, z: $0.1 \leq z \leq 0.9$, $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$], constituted with a surface region 2 containing fluorides of Co, Ni, Al, Cu and a bulk region 3 covered with the surface region 2, and the hydrogen storage alloy having the abundance ratio of Ni atoms in the surface region 2 larger than that in the bulk region 3 is used as an electrode for an alkaline storage battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12012

(P2000-12012A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M 4/38	A 5 H 0 0 3
C 2 2 C	19/00	C 2 2 C 19/00	F 5 H 0 1 6
H 0 1 M	4/26	H 0 1 M 4/26	J 5 H 0 2 8
	4/62	4/62	C
	10/30	10/30	Z
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-180807

(22) 出願日 平成10年6月26日 (1998. 6. 26)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井本 輝彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 廣田 洋平

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100076794

弁理士 安富 耕二 (外1名)

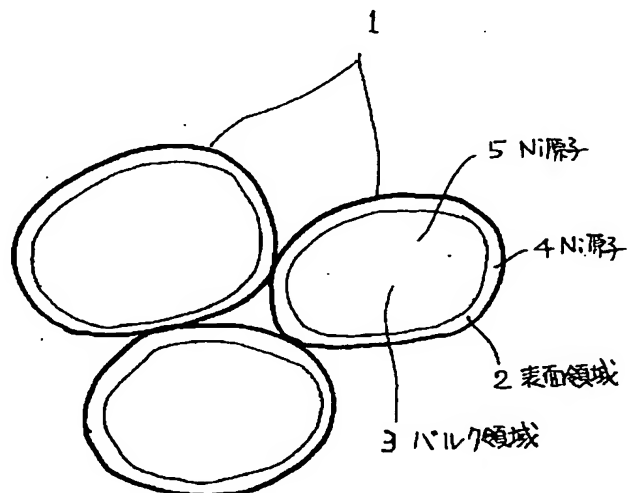
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極に使用される水素吸蔵合金を活性化させ、その合金を用いた電極の高率放電特性の向上を図る。

【解決手段】 水素吸蔵合金として、 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中MはAl、Cuの少なくとも一種の元素、 $x: 3.0 \leq x \leq 5.2$ 、 $y: 0 \leq y \leq 1.2$ 、 $z: 0.1 \leq z \leq 0.9$ 、 $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$] であり、C、o、Ni、Al、Cuのフッ化物が含有された表面領域と、その表面領域に被覆されたバルク領域から構成され、表面領域におけるNi原子の存在比率が、バルク領域での値より大きいものを、アルカリ蓄電池用電極として使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ 〔式中Mはアルミニウム（Al）、銅（Cu）から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル（Ni）の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト（Co）の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン（Mn）の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$ 〕で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は、その表面に形成された表面領域と、その表面領域で被覆されたバルク領域から構成され、

前記表面領域は、コバルトのフッ化物、ニッケルのフッ化物、アルミニウムのフッ化物及び銅のフッ化物からなる群から選択された1種以上のフッ化物を含有しており、

前記表面領域におけるNi原子の存在比率が、前記バルク領域におけるNi原子の存在比率よりも大きいことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項2】 前記表面領域が、合金粒子表面から略100nm以下の厚さを有することを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項3】 前記請求項1記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、導電性芯体に充填したことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

【請求項4】 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ 〔式中Mはアルミニウム（Al）、銅（Cu）から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル（Ni）の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト（Co）の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン（Mn）の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$ 〕で表される合金粒子を準備する第1ステップと、

前記第1ステップで準備された前記合金粒子を、コバルトのフッ化物、ニッケルのフッ化物、アルミニウムのフッ化物及び銅のフッ化物からなる群から選択された1種以上のフッ化物を含有させた酸性溶液中で処理を行う第2ステップにより、水素吸蔵合金とすることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 前記フッ化物の添加量が、前記合金粒子の重量に対して0.01～5.0重量%であることを特徴とする請求項4記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項6】 前記第2ステップにおいて、酸性溶液が $\text{pH}=0.7 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項4記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項7】 前記第1ステップが、ガスアトラマイズ法であることを特徴とする請求項4記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項8】 前記請求項1記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、導電性芯体に充填することを特徴とする

アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ蓄電池用の負極材料として使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に係わり、高率放電特性の向上を目的とした電極材料たる水素吸蔵合金粉末の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて2倍以上の高容量で、且つ、環境適合性にも優れたニッケル・水素蓄電池が、次世代のアルカリ蓄電池として注目されている。そして、各種ポータブル機器の普及を背景として、このニッケル・水素蓄電池は更なる高性能化が期待されている。

【0003】 ニッケル・水素蓄電池の負極に使用する水素吸蔵合金は、一般に自然酸化等によってその表面に酸化物等の被膜が形成されており、このような水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金を作製し、この水素吸蔵合金電極をニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合には、その初期における水素吸蔵合金の活性度が低く、電池容量が低くなる等の問題があった。

【0004】 このため、近年において、特開平5-225975号公報に示されるように、水素吸蔵合金を塩酸等の酸性溶液中に浸漬して、水素吸蔵合金の表面における酸化被膜を除去する方法が提案されている。

【0005】 ここで、水素吸蔵合金を酸性溶液中に浸漬して、この水素吸蔵合金の表面における酸化被膜等を除去した場合、水素吸蔵合金の表面に活性な金属ニッケル（Ni）、金属コバルト（Co）等の部位が出現する。

【0006】 また、上記の方法で酸化被膜を除去することにより、表面に活性な金属Ni、Co等の部位が出現し、合金粉末同士の電気化学的な接触抵抗が低減するため、高率放電特性は若干向上するが、大幅な改善までには至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、ニッケル・水素蓄電池に使用される、高率放電特性を向上させた水素吸蔵合金電極に使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ 〔式中Mはアルミニウム（Al）、銅（Cu）から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル（Ni）の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト（Co）の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン（Mn）の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$ 〕で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は、その表面に形成された表面領

域と、その表面領域で被覆されたバルク領域から構成され、この表面領域は、コバルトのフッ化物、ニッケルのフッ化物、アルミニウムのフッ化物及び銅のフッ化物からなる群から選択された1種以上のフッ化物を含有しており、前記表面領域におけるNi原子の存在比率が、前記バルク領域におけるNi原子の存在比率よりも大きいことを特徴とする。

【0009】ここで、前記表面領域は、合金粒子表面から略100nm以下の厚さを有することを特徴とする。

【0010】また、本発明のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法は、CaCu₅型結晶構造を有し、組成式 $MmNi_xCo_yMn_zM_{1-z}$ 〔式中Mはアルミニウム(Al)、銅(Cu)から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル(Ni)の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト(Co)の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン(Mn)の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$ 〕で表される合金粒子を準備する第1ステップと、前記第1ステップで準備された前記合金粒子を、コバルトのフッ化物、ニッケルのフッ化物、アルミニウムのフッ化物及び銅のフッ化物からなる群から選択された1種以上のフッ化物を含有させた酸性溶液中で処理を行う第2ステップにより、水素吸蔵合金とすることを特徴とする。

【0011】また、その製造方法においては、フッ化物の添加量が、前記合金粒子の重量に対して0.01~5.0重量%であることを特徴とする。

【0012】更に、その製造方法に関し、第2ステップにおいて、酸性溶液がpH=0.7~2.0であることを特徴とする。

【0013】そして、水素吸蔵合金を提供する第1ステップが、ガスアトマイズ法であることを特徴とする。

【0014】上述の本発明に係るアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、パンチングメタル、発泡ニッケル等の導電性芯体に充填することによって、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を提供することができる。

【0015】本発明における第2ステップにおいて、フッ化物を添加した酸性溶液で処理されるので、水素吸蔵合金粒子の表面に形成される酸化物が除去されるとともに、添加したフッ化物が、合金粒子の表面領域に取込まれる。

【0016】ここで、第2ステップで使用する酸性水溶液としては、塩酸、硝酸、リン酸が例示される。

【0017】本発明において、合金表面から略100nmの領域を表面領域とし、この表面領域で被覆される領域をバルク領域としているが、略100nm近傍で区別される理由は次のとおりである。即ち、本発明の第2のステップで、組成に関して影響が現れるのが、本発明者らの実験によれば表面から略100nm以下の領域であり、組成変化を生じないのがこの内側のバルク領域である。従って、この変化の度合いを定量化し、電池特性の向上を狙うこ

とに基づく。

【0018】更に、合金がCaCu₅型結晶構造を有し、組成式 $MmNi_xCo_yMn_zM_{1-z}$ 〔式中Mはアルミニウム(Al)、銅(Cu)から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル(Ni)の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト(Co)の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン(Mn)の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$ 〕で表わされる水素吸蔵合金としているのは、この組成範囲内の水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池に使用すると、電解液中での腐食が抑えられ、水素吸蔵量の増大が狙えるからである。従って、本発明ではこの組成範囲のものとしている。

【0019】そして、上記フッ化物の添加量を合金粒子に対して0.01~5.0重量%とするのは、0.01重量%より少ないと析出する表面領域の形成量が少なく、5.0重量%より多いと析出する表面領域へのフッ化物含有量が過剰になり、合金粒子に悪影響を与えるからである。

【0020】更に、第2ステップにおいて、酸性溶液の好適な初期pHは、0.7~2.0の範囲である。pHが0.7より低くなると、合金粒子の酸化が急激に生じ、水素吸蔵合金の内部まで溶解されてしまうからであり、pHが2.0より高くなると酸化物の被膜が十分に除去されないからである。

【0021】上述のようにして、図1に示す構造を有する本発明に係る水素吸蔵合金を得る。図1は、本発明の水素吸蔵合金の状態を模式的に表わした説明図である。この図1に示すとおり、水素吸蔵合金1の合金粒子は、その表面から略100nmまでの表面領域2と、この表面領域2に被覆されたバルク領域3から構成される。表面領域2におけるニッケル原子4の存在比率(atm%) aと、バルク領域3におけるニッケル原子5の存在比率(atm%) bは、 $a > b$ となる関係を有している。そして、この水素吸蔵合金1を電極に用いてニッケル・水素蓄電池を作製すると、高率放電特性を向上させることができる。

【0022】これらの効果は、アルゴン雰囲気のアーク炉で作製、粉碎した合金粒子は言うまでもなく、ガスアトマイズ法やロール急冷法等により作製した合金粒子であっても同様に期待できる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を公知の比較例とともに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0024】《実験1》この実験1では、アルカリ蓄電池に使用される水素吸蔵合金において、酸処理時の各種フッ化物添加の有無による、電池特性に与える影響を調べた。

【0025】以下に、合金粒子の作製、各試料の準備、アルカリ蓄電池の組立、詳細な結果という順序で、説明する。

【0026】 $[\text{MmNi}_{3.0}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.5}]$ 合金粒子の作製] 出発材料としてMm（ミッシュメタルMmは希土類元素の混合物であって、La：25重量%、Ce：50重量%、Pr：7重量%、Nd：18重量%）、Ni、Co、Mn、Al（各元素材料は純度99.9%の金属単体を使用）を、モル比1.0：3.0：0.9：0.6：0.5の割合で混合し、アルゴン雰囲気のアーク溶解炉で溶解させた後、自然放冷して、組成式 $\text{MmNi}_{3.0}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.5}$ で表される合金塊を作製した。この合金塊を空气中で機械的に粉碎し、平均粒径 $80\mu\text{m}$ に調整し、合金粒子とした。

【0027】上記合金粒子を用い、フッ化物であるであるフッ化コバルト（ CoF_2 ）を合金重量に対し1.0重量%含有させた、塩酸水溶液に漬浸、攪拌した。この塩酸処理液のpHは1.0に調整されており、浸漬、攪拌処理は30分を行っている。その後、吸引濾過後、水洗乾燥した。そして水素吸蔵合金を得、試料A1とした。

【0028】また、上記合金粒子を用い、フッ化コバルトに代えて、フッ化物であるであるフッ化ニッケル（ NiF_2 ）を用いた以外は同様にして、水素吸蔵合金を得、試料A2とした。

【0029】更に、上記合金粒子を用い、フッ化コバルトに代えて、フッ化物であるであるフッ化ニッケル（ AlF_3 ）を用いた以外は同様にして、水素吸蔵合金を得、試料A3とした。

【0030】そして、上記合金粒子を用い、フッ化コバルトに代えて、フッ化物であるであるフッ化ニッケル（ CuF_2 ）を用いた以外は同様にして、水素吸蔵合金を得、試料A4とした。

【0031】一方、比較例として、上記で作製した合金粒子をpH=1.0に調整した塩酸水溶液からなる25℃に保った処理液中で、前記合金粒子を30分間浸漬攪拌し、吸引濾過後水洗乾燥した。このようにして水素吸蔵合金を得、比較試料Xとした。

【0032】[電池の組立] 上記で作製した各水素吸蔵合金100重量部と、結着剤としてのPEO（ポリエチレンオキサイド）5重量%の水溶液20重量部とを混合して、ペーストを調整し、このペーストをニッケル鍍金を施したパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に塗着（充填）し、室温で乾燥した後、所定の寸法に切断して、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を作製した。

【0033】この水素吸蔵合金電極を負極に使用して、AAサイズの正極支配型のアルカリ蓄電池（電池容量1000mAh）を作製した。正極として、従来公知の焼結式ニッケル極を、セパレータとして耐アルカリ性の不織布を、また、電解液として30重量%水酸化カリウム水溶液をそれぞれ使用した。

【0034】図2は、組み立てたアルカリ蓄電池の模式

断面図であり、正極11及び負極12、セパレータ13、正極リード14、負極リード15、正極外部端子16、負極缶17、封口蓋18などからなる。

【0035】上記正極11及び負極12は、セパレータ13を介して渦巻き状に巻取られた状態で負極缶17内に収容されており、正極11は正極リード14を介して封口蓋18に、又負極12は負極リード15を介して、負極缶17に接続されている。負極缶17と封口蓋18との接合部には絶縁性のパッキング20が装着されて電池の密閉化がなされている。正極外部端子16と封口蓋18との間には、コイルスプリング19が設けられ、電池内圧が異常に上昇した時に圧縮されて電池内部のガスを大気中に放出し得るようになっている。

【0036】[詳細な結果] 水素吸蔵合金である試料A1及び比較試料Xの、合金粒子の表面から200nmの深さまでのNi原子の存在比率及び内部のバルク領域のNi原子の存在比率を、走査透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析計を用いて測定した。

【0037】この方法により、表面領域、バルク領域の各Ni元素存在比率を測定したところ、本発明に係る試料A1では、酸処理により表面領域から希土類元素が溶出することによりNi原子の濃度が高くなっている。この結果、バルク領域におけるNi原子の存在比率よりも、表面領域におけるNi原子の存在比率が高くなっていることが裏付けられた。

【0038】次に、これら試料A1～A4及び比較試料Xを使用した各電池の高率放電時の放電容量を測定した。

【0039】この時の条件は、各電池を常温にて、電流値4.0Cで6時間充電した後、電流0.2Cで1.0Vまで放電して、高率放電時の放電容量（mAh）を実測した。

【0040】この結果を、表1に示す。

【0041】

【表1】

	添加したフッ化物	放電容量(mAh)
試料A1	CoF_2	840
試料A2	NiF_2	830
試料A3	AlF_3	805
試料A4	CuF_2	815
比各試料X	—	680

【0042】この結果より、表面領域及びバルク領域を有する本発明に係る試料A1～A4の優位性が伺える。尚、試料A1～A4において、これらに形成されたフッ化物が含有される表面領域は、合金粒子の表面から略50nmの厚さを有していた。

【0043】尚、この実験1では、水素吸蔵合金の作製工程であるステップ2において、酸性水溶液として塩酸水溶液を使用したのが、硝酸、リン酸であっても同様の傾向が観察される。

【0044】《実験2》この実験2では、水素吸蔵合金を作製する第2ステップで酸性溶液に添加するフッ化物の添加量を変化させ、電池特性との関係について検討した。尚、添加したフッ化物は、フッ化コバルトである。また、添加量は、水素吸蔵合金の重量に対する重量%である。

【0045】先ず、上記実験1で準備した合金粒子を、表2に示す各添加量を含有させ、 $\text{pH}=1.0$ に調製した塩酸水溶液中で30分間浸漬、攪拌し、吸引濾過後、水洗乾燥した。そして水素吸蔵合金とし、試料B1～試料B7を準備した。そして、上記実験1と同様にして、上記試料B1～試料B7を用いて7種類の電池を作製した。尚、試料B4と、上記実験1の試料A1とは同一物である。

【0046】表2に、試料B1～試料B7で使用した添加フッ化物と、各試料を用いた各電池の高率放電時の放電容量の測定結果を示す。尚、電池の作製条件、容量の測定条件は、上述の実験1と同じである。更に、上述の実験1で使用した比較試料Xを用いた電池の特性についても、合わせて示す。

【0047】

【表2】

	フッ化物添加量	放電容量 (mAh)
試料B1	0.005重量%	705
試料B2	0.01重量%	820
試料B3	0.1重量%	810
試料B4	1.0重量%	840
試料B5	2.5重量%	850
試料B6	5.0重量%	805
試料B7	10.0重量%	690
比較試料X	0	680

【0048】この結果より、本発明に係る試料B1～試料B7を用いた電池では、比較試料Xを用いたものに比べて、放電容量が690mAh以上と大きい。更に、本発明に係る試料B1～試料B7のなかでも、本発明に係る試料B2～試料B6を用いた電池は放電容量が800mAh以上であり、フッ化コバルトの添加量は、水素吸蔵合金の重量に対して、0.01重量%以上5.0重量%以下とするのが好ましい。

【0049】上述の実験1では表面層の厚みを略50nm、実験2では略100nmとしているが、150nm以下であれば、好ましい結果が期待できる。特に、フッ化物を含んだ表面層の厚さを略100nm以下とするのが、高率放電時の放電容量を向上させる観点から、最適である。この厚みを変化させるには、フッ化物の種類、添加量、酸処理時間などによって、変化させることが可能である。

【0050】《実験3》この実験3では、水素吸蔵合金を作製する第2ステップで酸性溶液に添加する塩酸の添加量を変化させ、電池特性との関係について検討した。尚、添加化合物としては、フッ化コバルト (CoF_2) を用

いている。

【0051】先ず、上記実験1で準備した合金粒子を、 CoF_2 を1.0重量%含有させた塩酸水溶液中で30分間浸漬、攪拌し、吸引濾過後、水洗乾燥した。この時、添加する塩酸濃度を変化させて、 pH を調整している。この様にして水素吸蔵合金とし、試料C1～試料C6を準備した。そして、上記実験1と同様にして、試料C1～試料C6を用いて6種類の電池を作製した。

【0052】表3に、試料C1～試料C6を使用した各電池の高率放電時の放電容量の測定結果を示す。尚、電池の作製条件、容量の測定条件は、上述の実験1と同じである。

【0053】

【表3】

	pH値	放電容量 (mAh)
試料C1	0.5	705
試料C2	0.7	840
試料C3	1.0	835
試料C4	1.5	820
試料C5	2.0	805
試料C6	3.0	670

【0054】この結果より、試料C2～試料C5を用いた各電池では、高率放電時の放電容量が800mAh以上と大きい。更に、電池内圧特性も優れたものであることが理解できる。従って、酸性処理液の pH として、特に0.7～2.0が好ましいことがわかる。

【0055】尚、上述した pH の傾向は、コバルトのフッ化物 (CoF_2) 以外の、ニッケルのフッ化物 (NiF_2)、アルミニウムのフッ化物 (AlF_3) 及び銅のフッ化物 (CuF_2) を用いた場合も同様に観察された。

【0056】上記各実験では、アルゴン雰囲気のアーク炉で溶解後、粉碎して準備した合金粒子について示したが、この合金粒子よりも焼結し易いガスアトマイズ法により作製した合金粒子や、ロール急冷法等により作製した合金粒子でも同様の効果が得られた。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明に係る水素吸蔵合金及びその製造方法によれば、合金表面の活性を維持することができる。また、この合金を用いて電極を構成し、ニッケル・水素蓄電池の負極に用いることにより、高率放電時の放電容量の増大が図れ、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素吸蔵合金の説明図である。

【図2】アルカリ蓄電池の模式的断面図である。

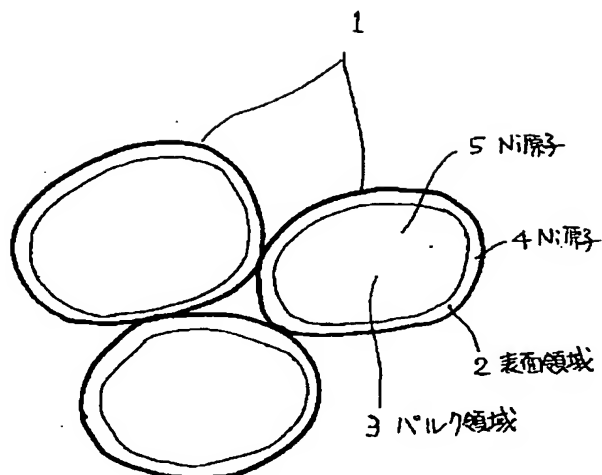
【符号の説明】

- 1 水素吸蔵合金
- 2 表面領域

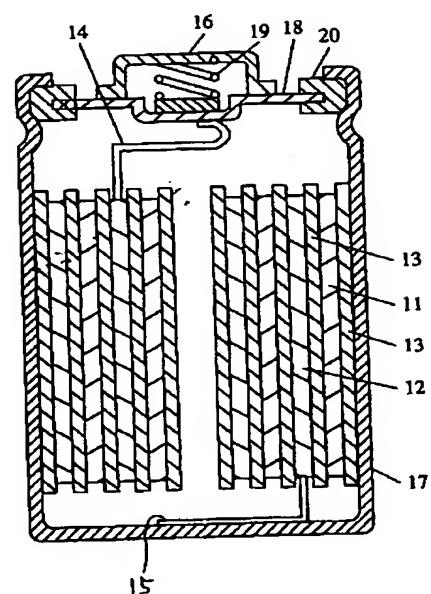
- 3 バルク領域
- 4 ニッケル原子
- 5 ニッケル原子
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード

- 15 負極リード
- 16 正極外部端子
- 17 負極缶
- 18 封口蓋
- 19 コイルスプリング
- 20 パッキング

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 東山 信幸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
- (72)発明者 加藤 菊子
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
- (72)発明者 木本 衛
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
- (72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

- (72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
- Fターム(参考) 5H003 AA02 BA00 BA02 BB02 BC01
BC05 BC06 BD00 BD03 BD06
5H016 AA02 AA06 BB00 BB09 BB11
BB18 CC00 EE01 EE04 HH00
HH01 HH08 HH13 HH15
5H028 AA01 BB03 BB10 BB15 CC08
EE01 EE04 EE10 HH01 HH03
HH05